

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	Andrew Harold Gibbons
論文題目	Design and Application of Optical Polymers (高分子の光学構造の設計と応用)		
(論文内容の要旨)			
<p>This thesis presents two systems that utilize polymers to make optically active surfaces. The first system uses optical interference to make porous photonic crystals in polymer thin films. The second system uses silicon polymer to make soft, responsive diffraction gratings for heart cell monitoring. The first part covers a process that uses optical interference to produce polymer thin films. Standing waves are induced in a light sensitive polymer film which crosslinks the polymer according to the interference pattern. Crosslinking produces an internal stress in the polymer and when the film is submerged in a weak solvent the stress is released via the formation of crazes in the non-crosslinked region of the polymer. The result is a layered porous thin film. Bragg peaks in the film spectra show that the periodic porous and dense polymer layers behave as a photonic crystal and the films strongly reflect certain wavelengths of light. The porous nature of the film is confirmed by cross sectional SEM imaging.</p> <p>It is shown that the process can be performed with multiple polymers: polystyrene, polycarbonate, and poly (methyl methacrylate) (PMMA). Photosensitive additives can be mixed with the polymers to expand the range of wavelengths that can be used to crosslink the films from 254 nm to 405 nm. This technique is used to create polymer films with a range of structural color that spans the visible light spectrum. It is also demonstrated that this process can work with over a wide range of molecular weights using polystyrene from a minimum molecular weight of 16kDa.</p> <p>The porous layer formation is shown to be the result of craze formation in the non-crosslinked regions of the polymer. Crazes are a form of polymer mechanical failure and can form in polymers under stress in certain conditions. The presence of weak solvents aid the formation of crazes; this is the observed action of the acetic acid. The crazes in the polymer thin film are induced by the internal stresses that are created in the film during crosslinking. This part of the mechanism is shown by releasing the internal stress in the crosslinked films, after which the porous layers cannot form. The stress is released by heating the films above their glass transition temperature. The crazing aspect of the process was harnessed by the application of Hansen Solubility theory. Hansen solubility theory can be used to characterize solvents and it was used successfully to find alternative solvents to acetic acid. Different solvent mixtures were identified for each of polystyrene, polycarbonate and PMMA.</p> <p>The second part discusses two applications of the process for forming porous layers: inkless printing, and microfluidic design. To perform inkless printing films were masked during crosslinking illumination with patterned stencils. This method could produce images on the centimeter scale. Images were formed on different substrate types such as flexible, transparent Polyethylene terephthalate. High resolution printing was accomplished using a micro-LED which can expose desired patterns at the micron scale. Images and patterns with feature sizes at the micron were printed using this method. It was found that feature size was a parameter that could be used to influence the structural color.</p> <p>The second application studied was the design of microfluidic flow channels. Stenciled printing was used to design the channel patterns. Changing the illumination wavelength could control the internal pore size and spacing of the layers which changes the flow rate of liquids in the channel. This approach is a unique way of making microfluidic devices with high resolution. The control of flow rate via crosslinking wavelength is demonstrated using hexadecane as the flow liquid.</p> <p>The final part of the thesis describes a method for producing structural color polymer substrates that respond to the beating of heart cells. Soft diffraction gratings were fabricated from silicon polymer (PDMS) using a grating mold. The mechanical properties of the soft gratings were tunable and the stiffness of the substrate could be adjusted appropriately for cells. The optical and adhesion properties of the gratings were modified to work in an aqueous environment by coating with a thin platinum layer.</p> <p>The gratings were coated with a cell adhesion protein. Biocompatibility of the substrate was established and heart cells were harvested from neonatal rats and seeded on the grating surface. The heart cells formed a beating layer and the beating could be measured through the changed in diffracted light from the substrate. Changes in the heart cell beating behavior was measured after addition of pharmaceuticals to demonstrate practical application of the mechanically sensitive optical substrates.</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、2つの特徴的な系を通じて光に対して反応または応答を示す高分子界面について考察した研究である。初めに光の干渉効果を利用することによってフォトニッククリスタルが形成されることを明らかにした。次に、ゲル状回折格子を用いて力学的変化をモニタリングすることに成功した。いずれも高分子科学をベースに光の干渉や回折を上手く利用した高い水準の材料科学研究である。

まず、高分子薄膜フォトニッククリスタルの作製に関与する光干渉効果を用いた一連の過程が考察されている。定在波が薄膜中に生じ、光反応性を有する高分子には干渉縞を反映した架橋構造が形成される。架橋構造により材料には内部応力が生じ、弱い溶媒での現像中に応力が解放され、未架橋領域に微細な割け目（クレーズ）が発生することを明らかにした。この結果、多孔性の層状構造を得ることに成功している。周期的に空孔が積層することから、可視光領域で周期長に対応する構造色が発現することを見出した。応力と溶媒-高分子の親和性の関係を精密に評価することで、層状多孔体の発生原理を明らかにした。高分子の架橋を貧溶媒で現像するという手法の本質に着目し、架橋剤を添加すれば複数の全く異なる化学構造を持つ汎用性高分子から層状多孔性フォトニッククリスタルが得られることを示した。これらの一連の研究によって、防止すべき現象とされてきた高分子中のクレーズを積極的に材料作製に用いることができることを示した点は、高く評価できる。

次に、層状多孔性構造の2つの応用例が示されている。構造色による印刷では、ミクロスケールの分解能をもつパターンの印刷に、マイクロLED装置による露光を使用して成功した。もう一つの応用としてマイクロ流体チャネルが論じられている。ステンシルのマスクパターン転写によってできる多孔体チャネルを流路として利用している。光の波長の調節によって流路内の空孔サイズを制御できることを示した。また、流路内を流れる液体の流速がこれらの構造サイズの変化に依存することがシクロデカンを流体に用いた実験により実証されている。

最後に、心臓細胞の鼓動の振る舞いの変化を構造色の発現によって測定するシステムが論じられている。格子状の型を用い、ケイ素含有高分子から柔軟性があり細胞に適合する条件をもつ回折格子を作製している。基板表面にラットから採取した心臓細胞を接種させるとその運動は基板からの回折光の変化により測定される。薬剤の添加後に心臓細胞の鼓動が変化する様子が検出されていて、力学的な感度を有する光学基板の新しい応用が提示されている。

本研究によって、光照射を用いて高分子薄膜中に多孔構造を導入する方法の原理が明らかとなった。応用に関する潜在能力の高さは、論文中に示された2つの例、インクを用いない印刷技術とマイクロ流体デバイス設計において際立って実証されている。柔軟性を有する回折格子の製作は、バイオセンサー応用の方法論として有望なアプローチといえる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成31年1月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降